

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-214653

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl.

G02F 1/19
C08F 2/44
C08F 2/50
C08F299/08
C08J 5/18
C08K 5/34
C08L 33/16
C08L 83/07
G02F 1/061

(21)Application number : 2001-007540

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.01.2001

(72)Inventor : HIGASHIDA OSAMU
GOTO TATSUSHI**(54) LIGHT CONTROLLABLE MATERIAL, LIGHT CONTROLLABLE FILM AND METHOD OF MANUFACTURING LIGHT CONTROLLABLE FILM**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light controllable film which is changed in light transmittability by the presence or absence of an electric field, is controllable in the entire incident light quantity, does not flocculate and settle light polarization particles, can exhibit a stable light controllable function and can facilitate manipulation for spacing maintenance, etc., of a substrate in manufacturing and a method of manufacturing the same.

SOLUTION: This light controllable material contains a high-molecular medium which consists of a silicone resin having a substituent possessing an ethylenically unsaturated bond and a photopolymerization initiator and is cured by irradiation with UV rays and a light polarization suspension which is dispersed with particles having an aspect ratio of 1.1 to 4.0 in a dispersion medium in a flowable state. The dispersion medium in the light polarization suspension can be separated in phases from the high-polymer medium and the cured matter thereof.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A high polymer medium which is what is hardened by consisting of silicone resin and a photopolymerization initiator with a substituent which has an ethylenic unsaturated bond, and irradiating with ultraviolet rays, Modulated light material which is that which contains optical polarization suspension which an aspect ratio distributed in carrier fluid in the state where particles which are 1.1-4.0 can flow, and in which carrier fluid in optical polarization suspension can carry out phase separation to a high polymer medium and its hardened material.

[Claim 2]The modulated light material according to claim 1 whose carrier fluid in optical polarization suspension is what has immiscible nature or partial compatibility with a high polymer

medium.

[Claim 3]The modulated light material according to claim 1 or 2 which is a crystal in which particles in optical polarization suspension have dichroism.

[Claim 4]Modulated light material of any of a certain Claims 1-3 or a description by an acrylic acid ester oligomer in which carrier fluid in optical polarization suspension has a fluoro group and a hydroxyl group.

[Claim 5]A modulated light film which has a light controlling layer which consists of a solid resin matrix which is the modulated light film formed using modulated light material of any of Claims 1-4, or a description, and was formed from a high polymer medium, and optical polarization suspension distributed in a solid resin matrix.

[Claim 6]The modulated light film according to claim 5 which comes to pinch a light controlling layer between transparent conductive substrates of two sheets.

[Claim 7]A manufacturing method of a modulated light film applying the modulated light material according to claim 1 on a transparent conductive substrate, irradiating with ultraviolet rays, stiffening silicone resin, forming a light controlling layer, and making a transparent conductive substrate stick on a light controlling layer.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to modulated light material used suitably for the substitute of a windowpane, various flat-surface display devices, and various liquid crystal display elements, an optical shutter, an advertisement and an annunciator board, glasses, sunglasses, etc., a modulated light film using it, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]The modulated light glass containing optical polarization suspension is what was first invented by Edwin Land (Edwin. Land) (the US,1,955,923,B Description, the US,1,963,496,B Description), The gestalt has structure which poured in the optical polarization suspension of the liquid state between the transparent conductive substrates of two sheets which have a narrow interval. According to Edwin Land's invention, the liquefied optical polarization suspension poured in between the transparent conductive substrates of two sheets, In the state where the electric field is not impressed, most incident light will be reflected, scattered about for it or absorbed by optical polarization particles by the Brownian motion of the optical polarization particles currently distributed in suspension, and only a part will penetrate very much. That is, the grade of a penetration, reflection, dispersion, or absorption is decided with the shape of the optical polarization particles currently distributed by optical polarization suspension, character, concentration, and the quantity of light energy irradiated. If an electric field is impressed to the light control window using the modulated light glass of the aforementioned structure, an electric field is formed in optical polarization suspension through a transparent conductive substrate, the particles showing an optical polarizing function will cause polarization, and will be arranged in parallel along with an electric field, light will penetrate through particles between particles and particles, and modulated light glass will become

transparent eventually. However, utilization was difficult for such an early dimmer practically because of condensation of the optical polarization particles within optical polarization suspension, sedimentation by prudence, the hue change by heat, change of optical density, degradation by UV irradiation, interval maintenance of a substrate, the difficulty of pouring of the optical polarization suspension into the interval, etc.

[0003]US,3,756,700,B of Robert El Saxe (Robert. L. Saxe), No. 4,247,175, No. 4,273,422, No. 4,407,565, and the No. 4,422,963 Description, Or the US,3,912,365,B Description of F See Lowell (F. C. Lowell), The light control window using the modulated light glass which complemented condensation of the initial problem of a light control window, i.e., optical polarization particles, and sedimentation, change of optical density, etc. is indicated by R eye Thompson's (R. I. Thompson) US,4,078,856,B Description. With the optical polarization suspension of the liquid state which consists of a needlelike optical polarization crystal grain child, the suspension for crystal grain child distribution, distributed dispensing, stabilizer, etc. in these patents. Doubling the density of optical polarization particles and suspension almost similarly, and preventing sedimentation of optical polarization particles, by adding distributed dispensing and improving the dispersibility of optical polarization particles, condensation of particles was prevented and the problem of an initial patent is solved. However, since it has structure which enclosed liquefied optical polarization suspension in the interval of a transparent conductive substrate of two sheets like the modulated light glass of these modulated light glass mist beam former, In large sized product manufacture, enclosure of the uniform suspension into the interval of a transparent conductive substrate of two sheets is difficult, When the expansion phenomenon of the lower part by the water pressure difference during the product upper and lower sides happens or the interval of a substrate changes according to outside environment, for example, a wind pressure, As a result, the surrounding sealant for optical density changing, and hue becoming heterogeneous, or collecting fluids between transparent conductive substrates is destroyed, and there is a problem from which an optical polarization material leaks. Unevenness occurs at response time by degradation by ultraviolet rays, and the voltage drop between the periphery of a transparent conductive substrate, and a center section.

[0004]On the other hand, the light control window using the modulated light glass which used liquid crystals, such as a nematic liquid crystal, as an optical polarizing function substance, It writes in US,4,435,047,B of J and Ferguson (J. Ferguson), No. 4,579,423, the No. 4,616,903 Description, and Jay El West's (J. L. West) US,4,685,771,B Description. The modulated light glass by these patents is the gestalt by which the film by which the detailed liquid crystal capsule is distributed is inserted between the transparent conductive substrates of two sheets. When the electric field is not impressed to the light control window using these modulated light glass, in order that the nematic liquid crystal which is contained in the globular form capsule currently distributed may carry out orientation over the interface of a capsule, Since the refractive index of a liquid crystal and the refractive index of polymer resin which is a film matrix surrounding these are not in agreement, the double reflex of the incident light is carried out by the interface of a capsule. Since the refracted lights are refracted and scattered about in the direction which is mutually different continuously by the interface of other capsules, a light control window will be in a translucent opalescence state. However, if an electric field is impressed, when the cylindrical molecule of a nematic liquid crystal arranges in parallel with an electric field, the refractive index of a liquid crystal and the refractive index of polymer resin which is a film matrix will become the same, and a double reflex will not happen, but light will pass. When manufacturing the film used for the aforementioned light control window, The liquid crystal of an adequate amount is mixed in the solution in which the water soluble polymer substance is dissolved, After changing into an emulsion state (state which the fluid encapsulated in the polymer aqueous solution) by mechanical agitation or ultrasonic churning, After coating with fixed thickness on a transparent conductive substrate, there are a method of evaporating moisture at ordinary temperature or a suitable temperature, and making a film, the method of making a film by carrying out phase separation by the phase change of polymer resin, etc.

[0005]However, since dispersion by subrefraction is used for the optical variable effect of modulated light glass of having used the liquid crystal in this way, only the transmissivity of vertical-incidence light (or parallel ray) can only be adjusted, and since regulation of whole incident light quantity is weak, it is difficult for it to use it as a display device. In the state where the electric field is not impressed, a milky translucent state is expressed, even if an electric field

is impressed, a light scattering phenomenon occurs, and such modulated light glass will be in the transparent state where the turbidity state which is not completely clear remains. Therefore, the display function by the interception and the penetration of light which are used as a principle of operation of the existing liquid crystal display element is impossible. To it, in addition, since some opposite *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. acts on polymer resin as a plasticizer and the liquid crystal of a multicomputer system is used in the process which a liquid crystal film-izes in the usual case, Since it is difficult to coincide the refractive index of a liquid crystal, and the refractive index of polymer resin, also when an electric field is impressed, a light scattering phenomenon occurs, and it will be in the transparent state where the turbidity state which is not completely clear remains. Since a liquid crystal and polymer resin have the weak endurance to ultraviolet rays, complicated processing of adding an ultraviolet-rays interception film or mixing an ultraviolet ray absorbent is needed. The range of service temperature is also restricted for the thermal characteristic of a nematic liquid crystal.

[0006]When a film is manufactured using the optical polarization suspension currently indicated by the patent of said Robert El Saxe (Robert. L. Saxe) as it is, In mixing liquefied optical polarization suspension with the Polymer Division resin solution and manufacturing a film using the phase separation method by polymerization, the phase separation method by solvent volatilization, or the phase separation method by temperature, Since the substance of multicomponent [suspension / conventional / optical / polarization], such as stabilizer, a dispersing agent, and an ultraviolet ray absorbent, is mixed complexly, In the process in which phase separation happens, invagination is not carried out into the drop to which phase separation of the optical polarization particles which are contained into liquefied optical polarization suspension was carried out, but the problem which will not be changed along with an electric field occurs by remaining in the polymer resin to harden. In order to form the particles of a uniform size in the process in which optical polarization particles are generally compounded and to raise the dispersibility of optical polarization particles within specific suspension, process with a polymeric material like a nitrocellulose, but. Since a nitrocellulose has polymer resin and compatibility which are film matrices, invagination of the optical polarization particles processed by the nitrocellulose at the time of phase separation is not carried out into the separated drop, but the variable capability by an electric field declines by remaining in polymer resin.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is a modulated light film from which the degree of light transmission changes with the existence of an electric field. It is providing the modulated light film which regulation of whole incident light quantity is possible for the purpose, it does not have condensation of optical polarization particles, and sedimentation, and can exhibit the stable light control function, and can make operation of interval maintenance of a substrate etc. easy also in the case of production, and its manufacturing method.

An object of this invention is to provide the modulated light material used suitably for manufacture of this modulated light film. An object of this invention is to provide the modulated light film which the fall of the variable capability of the optical polarization particles by an electric field decreased at, and was excellent in the endurance to ultraviolet rays further, and was excellent also in thermal stability, its manufacturing method, and the modulated light material used for it.

[0008]

[Means for Solving the Problem]This invention provides a manufacturing method of the following modulated light material, a modulated light film, and a modulated light film.

- (1) A high polymer medium which is what is hardened by consisting of silicone resin and a photopolymerization initiator with a substituent which has an ethylenic unsaturated bond, and irradiating with ultraviolet rays, Modulated light material which is that which contains optical polarization suspension which an aspect ratio distributed in carrier fluid in the state where particles which are 1.0-4.0 can flow, and in which carrier fluid in optical polarization suspension can carry out phase separation to a high polymer medium and its hardened material.
- (2) Modulated light material given in (1) given carrier fluid in optical polarization suspension is what has immiscible nature or partial compatibility with a high polymer medium.
- (3) (1) or modulated light material given in (2) which is a crystal in which particles in optical polarization suspension have dichroism.
- (4) (1) - (3) whose carrier fluid in optical polarization suspension is an acrylic acid ester oligomer

which has a fluoro group and a hydroxyl group -- either -- modulated light material of a description.

(5) (1) - (4) Modulated light film which has a light controlling layer which consists of a solid resin matrix which is the modulated light film formed using modulated light material of a description either, and was formed from a high polymer medium, and optical polarization suspension distributed in a solid resin matrix.

(6) A modulated light film given in (5) which comes to pinch a light controlling layer between transparent conductive substrates of two sheets.

(7) A manufacturing method of a modulated light film applying a modulated light material given in (1) on a transparent conductive substrate, irradiating with ultraviolet rays, stiffening silicone resin, forming a light controlling layer, and making a transparent conductive substrate stick on a light controlling layer.

[0009]

[Embodiment of the Invention] The high polymer medium which is what is hardened by the modulated light material of this invention consisting of silicone resin and a photopolymerization initiator with the substituent which has an ethylenic unsaturated bond, and irradiating with ultraviolet rays, The optical polarization suspension which the aspect ratio distributed in carrier fluid in the state where the particles which are 1.0-4.0 can flow is contained, and phase separation of the carrier fluid in optical polarization suspension can be carried out to a high polymer medium and its hardened material. The modulated light film of this invention is obtained by pinching the light controlling layer of the film state which optical polarization suspension distributed in the solid resin matrix formed from the high polymer medium between the transparent conductive substrates of two sheets etc. using the modulated light material of this invention. That is, at the light controlling layer of the modulated light film of this invention, liquefied optical polarization suspension is distributed with the gestalt of the drop detailed in polymer resin of a solid state. By arranging in parallel particles with the electrical dipole moment by which floating distribution is carried out to an electric field in the drop of the optical polarization suspension currently distributed in the solid resin matrix, if an electric field is impressed to such a modulated light film, It is converted into a transparent state and a drop makes incident light penetrate in the state where there is not almost dispersion by the degree of angle of visibility or a transparency fall. Thus, the problem of modulated light glass according to a Prior art by film-izing a light controlling layer, That is, disclosure of the modulated light material by the local hue change by change of the substrate interval by outside environments, such as the difficulty of pouring of the liquefied suspension of a between [the transparent conductive substrates of two sheets], an expansion phenomenon of the lower part by the water pressure difference during the upper and lower sides of a product, and a wind pressure, and destruction of the sealant between transparent conductive substrates is solved. Since a liquid crystal is not used, the response time difference accompanying the fall of the tone change by ultraviolet rays exposure and variable capability and the voltage drop produced between the periphery of a transparent conductive substrate peculiar to a large sized product and a center section is also canceled.

[0010] As a high polymer medium and carrier fluid (carrier fluid in optical polarization suspension), that in which a high polymer medium, and its hardened material and carrier fluid can carry out phase separation mutually [when it film-izes at least] is used. It is preferred immiscible mutually or to use combining the high polymer medium and carrier fluid of partial compatibility.

[0011] The high polymer medium used in this invention consists of silicone resin with the substituent which has (A) ethylenic unsaturated bond, and a (B) photopolymerization initiator, and is hardened by irradiating with ultraviolet rays. As an example, the constituent of a description can be mentioned to JP,S53-36515,B, JP,S57-52371,B, JP,S58-53656,B, JP,S61-17863,B, etc., for example.

[0012] These silicone resin, for example A both-ends silanol polydimethyl siloxane, A both-ends SHIRANORUPORI diphenyl siloxane dimethylsiloxane copolymer, Both-ends silanol siloxane polymer, such as a both-ends silanol polydimethyl diphenyl siloxane, Ethylenic unsaturated bond content silane compounds, such as trialkyl alkoxysilane, such as trimethylethoxysilane, and methyl dimethoxysilane (3-acryloxypropyl), etc., the bottom of existence of 2-ethylhexane tin which is an organic tin system catalyst -- a dehydration condensation reaction -- and a dealcoholization reaction is carried out and it is compounded. As a gestalt of silicone resin, a

solventless type is used preferably. That is, when a solvent is used for composition of silicone resin, it is preferred to remove a solvent after a synthetic reaction. As for the weight average molecular weight of the polystyrene conversion acquired by the gel permeation chromatography of these silicone resin, it is preferred that it is 20,000–100,000, and it is more preferred that it is 30,000–80,000. (3-acryloxypropyl) As for the amount of the ethylenic unsaturated bond content silane compounds used, such as methoxysilane, it is preferred to use a raw material siloxane and 2 to 30% of the weight of a silane compound total amount, and it is more preferred to consider it as 5 to 18 % of the weight.

[0013]As a photopolymerization initiator which will activate a radical polymerization if it exposes to ultraviolet rays, J. Photochem. Sci. Technol., 2, the compound indicated to 283 (1977), Specifically 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one, 1-(4-(2-hydroxyethoxy) phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-one, Bis(2,4,6-trimethyl benzoyl)phenyl phosphine oxide and 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one, phenyl ketone (1-hydroxycyclohexyl), etc. can be used.

[0014]As for the amount of the photopolymerization initiator used, it is preferred that it is 0.05 to 20 weight section to the silicone resin 100 above-mentioned weight section, and it is more preferred that it is 0.1 to 5 weight section.

[0015]Besides silicone resin of the above-mentioned ultraviolet curing nature, organic solvent meltable type resin or thermoplastics, For example, the weight average molecular weight of the polystyrene conversion measured with gel permeation chromatography can use together the polyacrylic acid of 1,000–100,000, polymethacrylic acid, etc.

[0016]In a high polymer medium, additives, such as coloration inhibitor, such as dibutyltin dilaurate, may be added if needed.

[0017]As carrier fluid in optical polarization suspension used for the above-mentioned combination, Play the role of carrier fluid in optical polarization suspension, and adhesion covering is selectively carried out to particles, When act so that it may move to the drop phase to which phase separation of the particles was carried out on the occasion of phase separation with a high polymer medium, and there is no electric conductivity, a high polymer medium does not have compatibility and it is considered as a modulated light film, it is preferred to use the liquefied copolymer which the solid resin matrix formed from a high polymer medium and the refractive index approximated. For example, the acrylic acid ester oligomer which has a fluoro group and/or a hydroxyl group (meta) is preferred, and the acrylic acid ester oligomer which has a fluoro group and a hydroxyl group (meta) is more preferred. If such a copolymer is used, one of the monomeric units of a fluoro group and a hydroxyl group will turn to optical polarization particles, Since it works in order that optical polarization suspension may maintain stably as a drop in a high polymer medium, optical polarization particles are distributed very homogeneously in optical polarization suspension, and the remaining monomeric units are derived in the drop to which phase separation of the optical polarization particles is carried out in the case of phase separation. As an acrylic acid ester oligomer which has such a fluoro group and/or a hydroxyl group, Methacrylic acid 2,2,2-trifluoroethyl / butyl acrylate / acrylic acid 2-hydroxyethyl copolymer, Acrylic acid 3,5,5-trimethylhexyl / 2-hydroxypropyl acrylate / boletic acid copolymer, Butyl acrylate / acrylic acid 2-hydroxyethyl copolymer, acrylic acid 2,2,3,3-tetrafluoro propyl / butyl acrylate / acrylic acid 2-hydroxyethyl copolymer, Acrylic acid 1 H,1 H,5H-octafluoropentyl / butyl acrylate / acrylic acid 2-hydroxyethyl copolymer, Acrylic acid 1 H,1 H,2 H,2H-heptafluorodecyl / butyl acrylate / acrylic acid 2-hydroxyethyl copolymer, Methacrylic acid 2,2,2-trifluoroethyl / butyl acrylate / acrylic acid 2-hydroxyethyl copolymer, Methacrylic acid 2,2,3,3-tetrafluoro propyl / butyl acrylate / acrylic acid 2-hydroxyethyl copolymer, and methacrylic acid 1 H,1 H,5H-octafluoropentyl / butyl acrylate / acrylic acid 2-hydroxyethyl copolymer, Methacrylic acid 1 H,1 H,2 H,2H-heptafluorodecyl / butyl acrylate / acrylic acid 2-hydroxyethyl copolymer is mentioned. It is more preferred to have both a fluoro group and a hydroxyl group. As for these acrylic acid ester oligomers, it is preferred that the weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion measured with gel permeation chromatography is 1,000–20,000, and it is more preferred that it is 2,000–10,000. As for the amount of the fluoro group content monomer used as the raw material of these acrylic acid ester oligomers, it is preferred that it is [6–12 mol / of the monomer total amount which is a raw material] %, and it is 7–8-mol % more effectively. When the amount of the fluoro group content monomer used exceeds 12-mol %, a refractive index becomes large and there is a

tendency for light transmittance to fall. As for the amount of the hydroxyl group content monomer used as the raw material of these acrylic acid ester oligomers, it is preferred that it is [0.5–22.0 mol %], and it is 1–8-mol % more effectively. When the amount of the hydroxyl group content monomer used exceeds 22.0-mol %, a refractive index becomes large and there is a tendency for a light transmittance state to fall.

[0018]In carrier fluid, an aspect ratio distributes the optical polarization suspension used for this invention so that a flow of the particles which are 1.0–4.0 is possible. Under existence of the Polymer Division dispersing agent which there are no silicone resin and affinity which have as particles a substituent which has the resinous principle in a high polymer medium or a high polymer medium, i.e., the above-mentioned ethylenic unsaturated bond, for example, and can improve the dispersibility of particles, Pyrazine 2,3-dicarboxylic acid and 2 hydrate which is a precursor (substrate morphogenetic substance) of particles, The needlelike seed of the poly periodide which one substance, iodine, and an iodide selected from the groups which consist of pyrazine 2,5-dicarboxylic acid and 2 hydrate and pyridine- 2,5-dicarboxylic acid and 1 hydrate were made to react, and was made is used preferably. As a Polymer Division dispersing agent which can be used, a nitrocellulose etc. are mentioned, for example. A calcium iodide etc. are mentioned as an iodide. Thus, as poly periodide obtained, they are following general formula $\text{CaI}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4)$ and XH_2O (X:1–2), for example.

It comes out and what is expressed is mentioned.

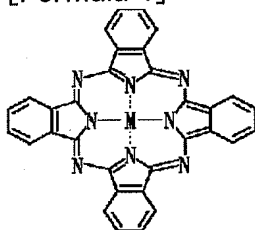
[0019]As particles used for the optical polarization suspension for modulated light glass, the US,2,041,138,B Description (E. H. Land), The particles currently indicated by the US,2,306,108,B Description (Land et al.), the US,2,375,963,B Description (Thomas), the US,4,270,841,B Description (R. L. Saxe), and the British patent No. 433,455 Description can also be used. The crystal of the poly iodide made publicly known by these patents is produced by considering it as polyhalogenides, such as a poly iodide, a poly chloride, or a poly bromide, by choosing one of pyrazine carboxylic acid and pyridinecarboxylic acid, and making it react to iodine. Such polyhalogenides are complex compounds in which the halogen atom reacted to minerals or the quality of organicity, and these detailed processes are indicated by the US,4,422,963,B Description of sax, for example.

[0020]In order to make the particles of a uniform size form in the process in which an optical polarization crystal grain child is compounded as sax is indicating, and in order to raise the dispersibility of the particles within a specific suspension medium, it is preferred to use a polymeric material like a nitrocellulose. Thus, hardenability Polymer Division used as a conventional high polymer medium when using the crystal covered with a polymeric material like the nitrocellulose obtained as particles, Since there are a nitrocellulose and compatibility, the particles processed by the nitrocellulose do not float in the drop separated at the time of phase separation, but come to remain in a solid resin matrix, and may lose variable capability. In this invention, the variable capability to have distributed and floated easily into the detailed drop in which particles were formed of phase separation on the occasion of film manufacture, and to have excelled as a result can be obtained by using silicone resin with the substituent which has an ethylenic unsaturated bond as a hardenability high polymer medium.

[0021]The phthalocyanine compound etc. which are expressed with following general formulas, such as inorganic fibers, such as everything but the above-mentioned particles, for example, carbon fiber etc., tau type non-metal phthalocyanines, and metal phthalocyanines, can also be used. In the phthalocyanine compound expressed with a following general formula, copper, nickel, iron, cobalt, chromium, titanium, beryllium, molybdenum, tungsten, aluminum, chromium, etc. are mentioned as the central metal M.

[0022]

[Formula 1]



(M expresses a central metal or H₂ among a formula.)

In this invention, the aspect ratio of particles is the measured value of a scanning electron microscope, and it can ask for it as average value of the ratio of the major axis of 50 particles selected at random to a minor axis. The aspect ratios of the particles in this invention are 1.1–4.0, and it is preferred that it is especially 1.1–3.0. When an aspect ratio exceeds less than 1.1 and 4.0, and an electric field is impressed, orientation movement in optical polarization suspension falls. It is preferred that the aspect ratios of all 50 particles are contained in this range. In this invention, as for the size of particles, it is preferred that it is 1 micrometer or less in a major axis, it is more preferred that it is 0.1–1 micrometer, and it is especially preferred that it is 0.2–0.6 micrometer. The problem to which transparency — light scattering arises when the size of particles exceeds 1 micrometer, or orientation movement in optical polarization suspension falls when an electric field is impressed — falls may occur.

[0023]As for optical polarization suspension used for this invention, it is preferred to consist of 1 to 70 % of the weight of particles and 30 to 99 % of the weight of carrier fluid, and it is more preferred to consist of 4 to 50 % of the weight of particles and 50 to 96 % of the weight of carrier fluid.

[0024]modulated light material of this invention receives high-polymer-medium 100 weight section — optical polarization suspension — usually — 6–60 weight-section content is carried out more preferably six to 70 weight section one to 100 weight section.

[0025]A modulated light film of this invention is a modulated light film formed using modulated light material of this invention, and has a light controlling layer which consists of a solid resin matrix formed from a high polymer medium, and optical polarization suspension distributed in a solid resin matrix. A light controlling layer is usually pinched by transparent conductive substrate of two sheets.

[0026]A modulated light film of this invention mixes modulated light material of this invention, and applies mixed liquor to substrates, such as a transparent conductive substrate, using publicly known coating means, such as a bar coating machine, an applicator, a doctor blade, a roll coater, a die coater, and a comma coating machine, for example. When applying, it may dilute with a suitable solvent if needed. When a solvent is used, desiccation is required after applying on a substrate. As a solvent, a tetrahydrofuran, toluene, heptane, cyclohexane, ethyl acetate, ethanol, methanol, isoamyl acetate, acetic acid hexyl, etc. can be used. In order for liquefied optical polarization suspension to form a film currently distributed with a detailed drop gestalt into a solid polymer matrix, A method of mixing modulated light material of this invention with a homogenizer, an ultrasonic homogenizer, etc., and distributing optical polarization suspension minutely in a high polymer medium, a phase separation method by polymerization of a silicone resin component in a high polymer medium, a phase separation method by solvent volatilization, or a phase separation method by temperature can be used.

[0027]When a method by an emulsion using water in manufacture of a modulated light film which uses a liquid crystal which is conventional technology is used, a liquid crystal reacts to moisture, an optical polarization characteristic is lost in many cases, and there is a problem of being hard to manufacture a film of the same characteristic. In this invention, in order to use not a liquid crystal but liquefied optical polarization suspension in which particles are distributed in optical polarization suspension, unlike modulated light glass of a film gestalt using a liquid crystal, also when an electric field is not impressed, lights are not scattered about, but a coloration state which is excellent in color definition and does not have restriction of an angle of visibility is expressed. And the degree of variable [optical] can be arbitrarily adjusted by adjusting a content, a drop gestalt, and thickness of optical polarization particles, or adjusting field intensity.

[0028]For example, mix modulated light material and optical polarization suspension containing particles considers it as mixed liquor distributed by liquid drop-like voice in silicone resin or its solution, A modulated light film can be suitably manufactured by applying this mixed liquor on a transparent conductive substrate, irradiating with ultraviolet rays, stiffening silicone resin, forming a light controlling layer, and making a transparent conductive substrate stick on a light controlling layer. As for quantity of optical polarization suspension in modulated light material of this invention, it is preferred that it is one to 100 weight section to silicone resin 100 weight section, it is more preferred that it is four to 70 weight section, it is still more preferred that it is eight to 60 weight section, and it is still more preferred that it is eight to 50 weight section. As for quantity of a photopolymerization initiator, it is preferred that it is 0.1 to 20 weight section to

silicone resin 100 weight section, and it is more preferred that it is one to 10 weight section. First, a high polymer medium containing silicone resin (or the solution) and a photopolymerization initiator with a substituent which has an ethylenic unsaturated bond for liquefied optical polarization suspension is mixed homogeneously, and optical polarization suspension considers it as mixed liquor distributed by liquid drop-like voice in silicone resin or its solution. After applying this mixed liquor by fixed thickness on a transparent conductive substrate and carrying out dry removal of the solvent if needed, it irradiates with ultraviolet rays using a high-pressure mercury-vapor lamp etc., and silicone resin is stiffened. As a result, a film by which liquefied light polarization suspension is distributed liquid drop-like is done in a solid resin matrix which consists of hardening silicone resin. Light transmittance of a film can be adjusted by changing variously the mixing ratio of a high polymer medium and liquefied optical polarization suspension. Thus, a modulated light film is obtained by making other transparent conductive substrates stick on a light controlling layer of formed film state. A light controlling layer is formed on both transparent conductive substrates of two sheets, and as light controlling layers stick it, they may laminate it. As for thickness of a light controlling layer, 5–1,000 micrometers is preferred, and its 20–100 micrometers are more preferred.

[0029]As for a size (diameter of a drop measured with an optical microscope) of a drop of optical polarization suspension currently distributed in a solid resin matrix, 0.5–100 micrometers is preferred, and its 1–5 micrometers are more preferred. A size of a drop is decided with compatibility over a high polymer medium of viscosity of concentration of each ingredient which constitutes optical polarization suspension, optical polarization suspension, and a high polymer medium, and carrier fluid in optical polarization suspension, etc.

[0030]According to an above-mentioned method, a modulated light film which can adjust light transmittance arbitrarily by formation of an electric field is provided. Also when an electric field is not formed, this modulated light film will be converted into a transparent state, if a clear coloration state without dispersion of light is maintained and an electric field is formed. This capability shows 200,000 times or more of the reversible repetition characteristics. Transmissivity improvement in a transparent state and improvement of color definition in the state where it was colored are achieved by coinciding a refractive index of liquefied light polarization suspension, and a refractive index of silicone resin with a substituent which has an ethylenic unsaturated bond. A use power supply is exchange and can operate in a frequency range (10–100 volts (effective value) and 30 Hz – 500 kHz). Response time to an electric field is less than 1 to 50 seconds at the time of decolorization, and is less than 1 to 100 seconds at the time of coloring. Also when ultraviolet durability showed stable variable characteristics and neglected them at –50 ** – 90 ** for a long time as a result of a UV irradiation examination using 750W ultraviolet rays etc. also after 250 hours passed, it turned out that early variable characteristics are maintained.

[0031]As a transparent conductive substrate used when manufacturing a modulated light film using modulated light material by this invention, A transparent substrate whose surface resistance values currently coated with not less than 80% of transparent conducting film (films, such as ITO, SnO_2 , and In_2O_3) for transmissivity are generally 3–600ohm (for example, high polymer films, such as glass or polyethylene terephthalate, can be used.) As for thickness of a transparent conducting film, it is preferred that it is 10–5,000 nm, and thickness of a transparent substrate does not have restriction in particular. For example, in the case of glass, 1–15 mm is preferred, and when it is a high polymer film, to it, 10–200 micrometers is preferred. An interval of a substrate is narrow, and in order to prevent a short pass generated by mixing of quality of a foreign matter, etc., a substrate with which a transparent insulating layer about 200–1,000 Å thick is formed on a transparent conductive layer may be used. In the case of a reflection type light control window (for example, rear view mirror for cars, etc.), it may be made into an electrode, and they may use directly a thin film of a conductive metal like aluminum which is a reflector, gold, or silver.

[0032]When an electric field is not impressed to a modulated light film by this invention, a clear coloration state by optical absorption of particles and a dichroic effect is shown for Brownian motion of particles in optical polarization suspension. However, when an electric field is impressed, optical polarization particles in a drop or drop coupling frame are arranged in parallel with an electric field, and when a difference of a solid resin matrix and a refractive index uses carrier fluid which is 0.005 or less, it converts into a transparent state, and there is no fall of

dispersion by the degree of angle of visibility and transparency. A problem of modulated light glass by conventional technology which uses liquefied optical polarization suspension as it is in hard [slight / which is a film state], That is, disclosure of modulated light material by a local hue change by change of substrate feeling by outside environments, such as the difficulty of pouring of liquefied suspension of a between [transparent conductive substrates of two sheets], an expansion phenomenon of the lower part by a water pressure difference during the upper and lower sides of a product, and a wind pressure, and destruction of sealant between transparent conductive substrates is solved. A response time difference accompanying a fall of a tone change by ultraviolet rays exposure and variable capability and a voltage drop produced between a periphery of a transparent conductive substrate peculiar to a large sized product and a center section is also canceled. In the case of a light control window by conventional technology using a liquid crystal, a liquid crystal deteriorates easily in ultraviolet rays, and the range of the service temperature is also narrow by the thermal characteristic of a nematic liquid crystal. Also in an optical property side, also when a translucent state of opalescence by light scattering is shown when an electric field is not impressed, and an electric field is impressed, it does not become clear thoroughly but there is a problem that a turbidity state remains. Therefore, a display function by interception and a penetration of light which are used as a principle of operation by the existing liquid crystal display element in such a light control window is impossible. However, such a problem is solvable if a modulated light film by this invention is used.

[0033]A product using a modulated light film by this invention, Various flat-surface display devices used for a partition outside the interior of a room or a windowpane for construction, electronic industry, and Electronic Image Devices Division, It can be used for various instrument panels, a substitute of the existing liquid crystal display element, an optical shutter, various public notices interior of a room outside and a guidance container reference plate, a windowpane of a car, a rear view mirror, a sunroof, etc., and can apply to glasses, sunglasses, *****, etc.

[0034]It is as follows when Drawings explain structure of a modulated light film and operation by this invention in more detail.

[0035]Drawing 1 is a structure schematic diagram of a modulated light film of one mode of this invention, and is inserted between the transparent conductive substrates 4 which the light controlling layer 1 of film state becomes from the transparent substrate 6 of two sheets currently coated with the transparent conductive thin film 5. A change of the switch 8 performs connection of the power supply 7 and the transparent conductive thin film 5 of two sheets, and connectionless. The light controlling layer 1 of film state consists of liquefied optical polarization suspension currently distributed with a gestalt of the drop 3 in solid resin Matrix 2 of film state to which ultraviolet curing of the silicone resin with a substituent which has an ethylenic unsaturated bond was carried out, and solid resin Matrix 2.

[0036]Drawing 2 is the Drawings for explaining an operation of a modulated light film shown in drawing 1, and the switch 8 is turned off and it shows a case where an electric field is not impressed. In this case, by Brownian motion of the particles 10 currently distributed in the carrier fluid 9 which constitutes the drop 3 of liquefied optical polarization suspension, to the particles 10, it is absorbed, scattered about or reflected and the incident light 11 cannot be penetrated. However, if the switch 8 is connected and an electric field is impressed, as shown in drawing 3, in order to arrange to an electric field and parallel which are formed of an electric field to which the particles 10 were impressed, the incident light 11 comes to pass through between the arranged particles 10. Thus, a light transmission function in which there is no fall of dispersion and transparency is given.

[0037]

[Example]Hereafter, although working example of this invention and its comparative example explain this invention still more concretely, this invention is not limited to these working example.

[0038](Example of manufacture of particles) In order to manufacture particles, in the 500-ml 4 mouth flask equipped with an agitator and a condenser tube. the isoamyl acetate (a special grade chemical.) of 15 % of the weight of nitrocellulose 1 / 4LIG (a trade name, the Asahi Chemical Co., Ltd. make) 87.54 g of diluted solution by Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 44.96 g of isoamyl acetate, drying CaI_2 (object for chemicals, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. make) 4.5g, and dehydrated ethanol (the object for organic synthesis.) In the Wako Pure Chemical Industries, Ltd. make 2.0g and the solution of 0.8 g of purified water (purified water, Wako Pure Chemical

Industries, Ltd. make). 4.5 g of iodine (a JIS special grade chemical, the Wako Pure Chemical Industries, Ltd. make) was dissolved, and 3 g of pyrazine 2,5-dicarboxylic acid 2 hydrates (product made from PolyCarbon Industries) which are a substrate morphogenetic substance of optical polarization particles were added. After agitating at 45 °C for 3 hours and terminating a reaction, the ultrasonic dispersion machine was made to distribute for 2 hours. At this time, the hue of mixed liquor changed from brown to dark dark blue. Next, in order to take out the optical polarization particles of a fixed size from a reaction solution, the centrifuge was used and particles were separated. The reaction solution was centrifuged for 10 minutes at the rate of 750G, the sediment was removed, and also it centrifuged by 7400G for 2 hours, floating matter was removed, and sediment particles were collected. The major axis, minor axis, and aspect ratio of this sediment particle were shown in drawing 4. The major axis was 0.3–0.6 micrometer, and the average value whose range of an aspect ratio is 1.1 to 2.4 aspect ratio was a crystal which has the dichroism which is 1.84.

[0039](Example of manufacture of optical polarization suspension) The optical polarization particles 45.5g obtained in the aforementioned (example of manufacture of particles), the butyl acrylate (the Wako best, the Wako Pure Chemical Industries, Ltd. make) / acrylic acid 2 and 2 as carrier fluid, and 2-trifluoroethyl (industrial use.) In addition to 50 g of the product made from Kyoeisha Chemical industry / acrylic acid 2-hydroxyethyl (made in [Wako Pure Chemical Industries, Ltd.] the 1st class of Wako) copolymers (monomer mole ratio: 19/1.5/0.5, weight-average-molecular-weight:2,000), it mixed for 30 minutes with the agitator. Subsequently, decompression removal of 80 % of the isoamyl acetate was carried out in a 133-Pa vacuum for 3 hours using the rotating evaporator, and stable liquefied optical polarization suspension without particle sedimentation and isoagglutination was manufactured.

[0040](Example of manufacture of ultraviolet curing type silicone resin) The Dean Stark trap, the 4 mouth flask provided with a condenser tube, an agitator, and heating apparatus — a both-ends silanol polydimethyl siloxane (a reagent.) the Chisso Corp. make 60.33g and a both-ends silanol polydimethyl diphenyl siloxane (a reagent.) The Chisso Corp. make 159.18g, 20.54 g of methyl dimethoxysilane (3-acryloxypropyl) (a reagent, the Chisso Corp. make), and 3.08 g of organic tin system catalyst 2-ethylhexane tin (made by Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) were prepared, and it reacted by carrying out reflux for 5 hours at 101 °C. Subsequently, reflux of 54.43 g of the trimethylethoxysilane (a reagent, the Chisso Corp. make) is added and carried out for 3 hours, the dealcoholization reaction was carried out, and ultraviolet curing type silicone resin (silicone resin with the substituent which has an ethylenic unsaturated bond) of the weight average molecular weight 70,000 was obtained.

[0041]The ultraviolet curing type silicone resin 10g obtained in working example 1 (example of manufacture of ultraviolet curing type silicone resin), 0.1 g of bis(2,4,6-trimethyl benzoyl)phenyl phosphine oxide (product made from Tiba Specialty Chemicals) as a photopolymerization initiator, To 0.3 g of dibutyltin dilaurate as coloration inhibitor, the optical polarization suspension 2.5g obtained above (example of manufacture of optical polarization suspension) was added, it mixed mechanically for 1 minute to it, and modulated light material was manufactured to it. Polyester film whose surface electric resistance values currently coated with the transparent conducting film (300A in thickness) of ITO (oxide of indium tin) in this modulated light material are 200–300ohm (it Thet-Wright-TCF(s) and) It applies on the transparent conductive substrate which consists of a product made from Oike Industry, and 125 micrometers in thickness, Using the high-pressure mercury lamp, it irradiated with the ultraviolet rays of 5000 mJ/cm² under a nitrogen atmosphere, and the light controlling layer of the film state by which distributed formation was carried out into the silicone resin in which optical polarization suspension carried out ultraviolet curing as a spherical drop was manufactured. The modulated light film whose thickness of the light controlling layer which piled up the light controlling layer for the transparent conductive substrate with the light controlling layer of the film state similarly produced on this film, and has arranged the transparent electrode to the opposed face is 70 micrometers was manufactured. The size of the drop of the optical polarization suspension in a modulated light film was an average of 2 micrometers in the value of the diameter of the drop measured with the optical microscope. Total light transmittance was 6.6% when not impressing a volts alternating current. When the volts alternating current of 50V of 400 Hz was impressed, total light transmittance was as good as 87.5%.

[0042]Except for having changed the addition of working example 2 light polarization suspension

to 5 g from 2.5g, the modulated light film was produced like working example 1. The size of the drop of the optical polarization suspension in a modulated light film was an average of 5 micrometers in the value of the diameter of the drop measured with the optical microscope. Total light transmittance was 4.4% when not impressing a volts alternating current. When the volts alternating current of 50V of 400 Hz was impressed, total light transmittance was as good as 85.6%.

[0043]Instead of the optical polarization particles used in working example 3 working example 1, the volume mean diameter measured by N4MD (made by Beckman Coulter) is 0.48 micrometer, The ranges of an aspect ratio were 2.0–3.5, and except for having used the carbon fiber (trade name: GURASUKA 0.2GWH, Nikkiso Co., Ltd. make) which is 3.0, the average value of the aspect ratio processed like working example 1, and manufactured the modulated light film. The size of the drop of the optical polarization suspension in a modulated light film was an average of 2 micrometers in the value of the diameter of the drop measured with the optical microscope. Total light transmittance was 2.9% when not impressing a volts alternating current. When the volts alternating current of 50V of 400 Hz was impressed, total light transmittance was as good as 83.2%.

[0044]Instead of the optical polarization particles used in working example 4 working example 1, the volume mean diameter measured by N4MD (made by Beckman Coulter) is 0.3 micrometer, The ranges of an aspect ratio were 1.6–2.0, and except for having used the tau type non-metal phthalocyanines which are 1.8, the average value of the aspect ratio processed like working example 1, and manufactured the modulated light film. The size of the drop of the optical polarization suspension in a modulated light film was an average of 2.5 micrometers in the value of the diameter of the drop measured with the optical microscope. Transmissivity was 5.2% when not impressing a volts alternating current. When the volts alternating current of 50V of 400 Hz was impressed, total light transmittance was as good as 83.1%.

[0045]The 20-% of the weight toluene solution 10g of polymethacrylic acid (weight average molecular weight: 30,000) is used instead of the ultraviolet curing type silicone resin used in comparative example 1 working example 1, The optical polarization suspension 6.1g obtained in 0.3 g of dibutyltin dilaurate and (the example of manufacture of optical polarization suspension) was added, it mixed and defoamed mechanically with the homogenizer for 1 minute, and modulated light material was manufactured. Polyester film whose surface electric resistance values currently coated with the transparent conducting film (800A in thickness) of ITO (oxide of indium tin) in this modulated light material are 200–300ohm (it Thet–Wright–TCF(s) and) It applied on the transparent conducting film of the transparent conductive substrate which consists of a product made from Oike Industry, and 125 micrometers in thickness, the solvent was volatilized at 80 **, and the film was formed. The transparent conductive substrate of one more sheet was piled up on this film, and the modulated light film was manufactured. The thickness of the light controlling layer was an average of 5 micrometers in the value of the diameter of the drop which measured the size of the drop of the optical polarization suspension in 60 micrometers and a modulated light film with the optical microscope. Transmissivity was 5.3% when not impressing a volts alternating current. When the volts alternating current of 50V of 400 Hz was impressed, total light transmittance was small compared with working example 1–4 at 13.0%.

[0046]Instead of the optical polarization particles used in comparative example 2 working example 1, except for the aspect ratio having used the tau type non-metal phthalocyanines of 1, it processed like working example 1 and the modulated light film was manufactured. The size of the drop of the optical polarization suspension in a modulated light film was an average of 2.5 micrometers in the value of the diameter of the drop measured with the optical microscope. Transmissivity was 5.2% when not impressing a volts alternating current. When the volts alternating current of 50V of 400 Hz was impressed, total light transmittance was small compared with 10% and working example 1–4.

[0047]Instead of the optical polarization particles used in comparative example 3 working example 1, except for the aspect ratio having used epsilon ***** metal phthalocyanines of 5, it processed like working example 1 and the modulated light film was manufactured. The size of the drop of the optical polarization suspension in a modulated light film was an average of 2.5 micrometers in the value of the diameter of the drop measured with the optical microscope. Transmissivity was 2.2% when not impressing a volts alternating current. When the volts

alternating current of 50V of 400 Hz was impressed, total light transmittance was small compared with 15% and working example 1-4.

[0048]

[Effect of the Invention] Since there is no change of a transparent conductive substrate interval by using the modulated light material of this invention, there is no local hue change by change of a substrate interval. The modulated light film which fear of disclosure of the modulated light material by destruction of the sealant between transparent conductive substrates does not have, either, and crosses to the whole surface, and shows fixed response time can be manufactured.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a section structure schematic diagram of one mode of the modulated light film of this invention.

[Drawing 2] It is a schematic diagram for explaining an operation in case the electric field of the modulated light film of drawing 1 is not impressed.

[Drawing 3] It is a schematic diagram for explaining an operation in case the electric field of the modulated light film of drawing 1 is impressed.

[Drawing 4] It is a graph which shows the major axis, minor axis, and aspect ratio of the particles used for the example of manufacture of the particles of this invention.

[Description of Notations]

- 1 The light controlling layer of film state
- 2 Solid resin matrix
- 3 Drop
- 4 Transparent conductive substrate
- 5 Conductive thin film
- 6 Transparent substrate
- 7 Power supply
- 8 Switch
- 9 Carrier fluid
- 10 Particles
- 11 Incident light

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-214653
(P2002-214653A)

(43) 公開日 平成14年7月31日(2002.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル*(参考)
G 0 2 F 1/19		G 0 2 F 1/19	2 H 0 7 9
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	B 4 F 0 7 1
			C 4 J 0 0 2
2/50		2/50	4 J 0 1 1
299/08		299/08	4 J 0 2 7
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-7540(P2001-7540)	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成13年1月16日(2001.1.16)	(72) 発明者	東田 修 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内
		(72) 発明者	後藤 達士 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内
		(74) 代理人	100086494 弁理士 穂高 哲夫
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 調光材料、調光フィルム及び調光フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電界の有無により光透過度に変化する調光フィルムであって、全体入射光量の調節が可能で、光偏光粒子の凝集、沈降がなく、安定した調光機能を発揮することができ、また、作製の際にも基板の間隔維持等の操作を容易にすることのできる調光フィルムとその製造方法を提供する。

【解決手段】 エチレン性不飽和結合を有する置換基をもつシリコン樹脂と光重合開始剤からなり、紫外線を照射することにより硬化するものである高分子媒体と、アスペクト比が1.1～4.0である粒子が流動可能な状態で分散媒中に分散した光偏光懸濁液とを含有し、光偏光懸濁液中の分散媒が、高分子媒体及びその硬化物と相分離しうるものである調光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン性不飽和結合を有する置換基をもつシリコン樹脂と光重合開始剤からなり、紫外線を照射することにより硬化するものである高分子媒体と、アスペクト比が1.1～4.0である粒子が流動可能な状態で分散媒中に分散した光偏光懸濁液とを含有し、光偏光懸濁液中の分散媒が、高分子媒体及びその硬化物と相分離しうるものである調光材料。

【請求項2】 光偏光懸濁液中の分散媒が、高分子媒体との非相溶性又は部分相溶性を有するものである請求項1記載の調光材料。

【請求項3】 光偏光懸濁液中の粒子が、二色性を有する結晶である請求項1又は2記載の調光材料。

【請求項4】 光偏光懸濁液中の分散媒が、フルオロ基及び水酸基を有するアクリル酸エステルオリゴマーである請求項1～3いずれか記載の調光材料。

【請求項5】 請求項1～4いずれか記載の調光材料を用いて形成された調光フィルムであって、高分子媒体から形成された固体樹脂マトリックスと、固体樹脂マトリックス中に分散した光偏光懸濁液とからなる調光層を有する調光フィルム。

【請求項6】 調光層が、2枚の透明導電性基板間に挟持されてなる請求項5記載の調光フィルム。

【請求項7】 請求項1記載の調光材料を透明導電性基板の上に塗布し、紫外線を照射してシリコン樹脂を硬化させて調光層を形成し、調光層上に透明導電性基板を密着せしめることを特徴とする調光フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窓ガラス、各種平面表示素子、各種液晶表示素子の代替品、光シャッター、広告及び案内表示板、眼鏡、サングラス等に好適に用いられる調光材料、それを用いた調光フィルム及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】光偏光懸濁液を含む調光硝子は、エドウィン・ランド (Edwin. Land) (米国特許第1,955,923号明細書、米国特許第1,963,496号明細書)により最初に発明されたもので、その形態は、狭い間隔を有する2枚の透明導電性基板の間に、液体状態の光偏光懸濁液を注入した構造になっている。エドウィン・ランドの発明によると、2枚の透明導電性基板の間に注入されている液状の光偏光懸濁液は、電界を印加していない状態では懸濁液中に分散されている光偏光粒子のブラウン運動により、入射光の大部分が光偏光粒子により反射、散乱又は吸収され、ごく一部分だけが透過することになる。即ち、光偏光懸濁液に分散されている光偏光粒子の形状、性質、濃度及び照射される光エネルギーの量により、透過、反射、散乱又は

吸収の程度が決められる。前記の構造の調光硝子を用いた調光窓に電界を印加すると、透明導電性基板を通じて光偏光懸濁液に電場が形成され、光偏光機能を表す粒子が分極を起し、電場につれて平行に配列され、粒子と粒子の間、或は粒子を通じ、光が透過し、最終的に調光硝子は透明になる。しかし、このような初期の調光装置は、実用上、光偏光懸濁液内での光偏光粒子の凝集、自重による沈降、熱による色相変化、光学密度の変化、紫外線照射による劣化、基板の間隔維持及びその間隔内への光偏光懸濁液の注入の困難等のために、実用化が難しかった。

【0003】ロバート・エル・サックス (Robert. L. Saxe) の米国特許第3,756,700号、4,247,175号、4,273,422号、4,407,565号及び4,422,963号明細書、又はエフ・シー・ローウェル (F. C. Lowell) の米国特許第3,912,365号明細書、アール・アイ・トンブソン (R. I. Thompson) の米国特許第4,078,856号明細書には、調光窓の初期問題点、即ち、光偏光粒子の凝集及び沈降、光学密度の変化等を補完した調光硝子を用いた調光窓が開示されている。これらの特許等では、針状の光偏光結晶粒子、結晶粒子分散用懸濁剤、分散調剤及び安定剤等からなる液体状態の光偏光懸濁液によって、光偏光粒子と懸濁剤の密度を殆ど同様に合わせて光偏光粒子の沈降を防止しながら、分散調剤を添加して光偏光粒子の分散性を高めることにより粒子の凝集を防止し、初期特許の問題点を解決している。しかし、これらの調光硝子もやはり従来の調光硝子のように、2枚の透明導電性基板の間隔内に液状の光偏光懸濁液を封入した構造になっているため、大型製品製造の場合、2枚の透明導電性基板の間隔内への均一な懸濁液の封入が困難で、製品上下間の水圧差による下部の膨張現象が起こったり、外部環境、例えば、風圧によって基板の間隔が変化することにより、その結果、光学密度が変化して色相が不均質になり、又は透明導電性基板の間に液体をためるための周辺の密封材が破壊され、光偏光材料が漏れる問題がある。また、紫外線による劣化、透明導電性基板の周辺部と中央部間の電圧降下により、応答時間にむらが発生する。

【0004】一方、光偏光機能物質としてネマチック液晶等の液晶を利用した調光硝子を用いた調光窓が、J・ファーガソン (J. Ferguson) の米国特許第4,435,047号、4,579,423号、4,616,903号明細書、ジェイ・エル・ウェスト (J. L. West) の米国特許第4,685,771号明細書に記載されている。これらの特許による調光硝子は、微細な液晶カプセルが分散されているフィルムが2枚の透明導電性基板の間に挿入されている形態になっている。これらの調光硝子を用いた調光窓に電界が印加されていない場合、分散されている球形カプセル内に入っ

ているネマチック液晶がカプセルの界面に沿って配向するため、液晶の屈折率とこれらを囲んでいるフィルムマトリックスである高分子樹脂の屈折率とが一致しないので、入射光はカプセルの界面で複屈折する。屈折した光は、他のカプセルの界面で続けて互いに異なる方向に屈折、散乱するので、調光窓は半透明な乳白色状態になる。しかし、電界が印加されると、ネマチック液晶の棒状分子が電場に平行に配列することにより、液晶の屈折率とフィルムマトリックスである高分子樹脂の屈折率が同一になり、複屈折が起こらず、光が通過する。前記の調光窓に使用するフィルムを製造する場合は、水溶性高分子物質が溶解されている水溶液に適量の液晶を混合し、機械的攪拌、或は超音波攪拌によりエマルジョン状態（高分子水溶液内に液体がカプセル化した状態）にした後、透明導電性基板上に一定の厚さでコーティングした後、常温又は適切な温度で水分を蒸発させてフィルムを作る方法、高分子樹脂の相変化により相分離させることによりフィルムを作る方法等がある。

【0005】しかし、このように液晶を利用した調光硝子の光可変効果は、副屈折による散乱を利用したものであるため、垂直入射光（又は平行光線）の透過率のみ調節できるだけで、全体入射光量の調節は微弱なため、表示素子として使用することが難しい。このような調光硝子は、電界が印加されていない状態では乳白色の半透明な状態を表し、電界が印加されても光散乱現象が発生し、完全に鮮明ではない乳濁状態が残存している透明な状態になる。そのため、既存の液晶表示素子の動作原理として利用されている光の遮断及び透過による表示機能が不可能である。それに加えて、液晶はフィルム化する過程において、高分子樹脂に対しその一部が可塑剤として作用し、また、通常の場合には複合系の液晶が使用されるため、液晶の屈折率と高分子樹脂の屈折率とを一致させることが難しいので、電界が印加された場合にも光散乱現象が発生し、完全には鮮明でない乳濁状態が残存する透明な状態になる。更に、液晶と高分子樹脂とは紫外線に対する耐久性が弱いので、紫外線遮断フィルムを加えたり、紫外線吸収剤を混ぜるなどの複雑な処理が必要となる。また、ネマチック液晶の熱的特性のため、使用温度の範囲も制限される。

【0006】前記ロバート・エル・サックス（Robert L. Saxe）等の特許に開示されている光偏光懸濁液をそのまま使用してフィルムを製造する場合、液状の光偏光懸濁液を高分子樹脂溶液と混合し、重合による相分離法、溶媒揮発による相分離法、又は温度による相分離法等を利用してフィルムを製造する場合には、従来の光偏光懸濁液が安定剤、分散剤及び紫外線吸収剤等の多成分の物質が複合的に混合されたものであるため、相分離が起こる過程において、液状の光偏光懸濁液に入っている光偏光粒子が相分離された液滴内に陥入されず、硬化する高分子樹脂内に残存することによ

り、電場につれ可変できなくなる問題が発生する。また、一般的には光偏光粒子を合成する過程において均一な大きさの粒子を形成して、特定の懸濁液内で光偏光粒子の分散性を向上させるため、ニトロセルロースのような高分子物質で処理するが、ニトロセルロースはフィルムマトリックスである高分子樹脂と親和性があるため、相分離時にニトロセルロースにより処理した光偏光粒子が、分離された液滴内に陥入されず、高分子樹脂内に残存することにより、電場による可変能力が低下する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電界の有無により光透過度が変化する調光フィルムであって、全体入射光量の調節が可能で、光偏光粒子の凝集、沈降がなく、安定した調光機能を発揮することができ、また、作製の際にも基板の間隔維持等の操作を容易にすることのできる調光フィルムとその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、この調光フィルムの製造に好適に用いられる調光材料を提供することを目的とする。また、本発明は、電場による光偏光粒子の可変能力の低下が低減し、更に、紫外線に対する耐久性が優れ、また熱的安定性にも優れた調光フィルムとその製造方法、それに用いられる調光材料を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の調光材料、調光フィルム及び調光フィルムの製造方法を提供するものである。

(1) エチレン性不飽和結合を有する置換基をもつシリコーン樹脂と光重合開始剤からなり、紫外線を照射することにより硬化するものである高分子媒体と、アスペクト比が1.0～4.0である粒子が流動可能な状態で分散媒中に分散した光偏光懸濁液とを含有し、光偏光懸濁液中の分散媒が、高分子媒体及びその硬化物と相分離しうるものである調光材料。

(2) 光偏光懸濁液中の分散媒が、高分子媒体との非相溶性又は部分相溶性を有するものである(1)記載の調光材料。

(3) 光偏光懸濁液中の粒子が、二色性を有する結晶である(1)又は(2)記載の調光材料。

(4) 光偏光懸濁液中の分散媒が、フルオロ基及び水酸基を有するアクリル酸エステルオリゴマーである

(1)～(3)いずれか記載の調光材料。

(5) (1)～(4)いずれか記載の調光材料を用いて形成された調光フィルムであって、高分子媒体から形成された固体樹脂マトリックスと、固体樹脂マトリックス中に分散した光偏光懸濁液とからなる調光層を有する調光フィルム。

(6) 調光層が、2枚の透明導電性基板間に挟持されてなる(5)記載の調光フィルム。

(7) (1)記載の調光材料を透明導電性基板の上に

塗布し、紫外線を照射してシリコン樹脂を硬化させて調光層を形成し、調光層上に透明導電性基板を密着せしめることを特徴とする調光フィルムの製造方法。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の調光材料は、エチレン性不飽和結合を有する置換基をもつシリコン樹脂と光重合開始剤からなり、紫外線を照射することにより硬化するものである高分子媒体と、アスペクト比が1.0～4.0である粒子が流動可能な状態で分散媒中に分散した光偏光懸濁液とを含有するものであり、光偏光懸濁液中の分散媒は、高分子媒体及びその硬化物と相分離しうるものである。本発明の調光材料を用いて、2枚の透明導電性基板間等に、高分子媒体から形成された固体樹脂マトリックス中に光偏光懸濁液が分散したフィルム状の調光層を挟持することにより、本発明の調光フィルムが得られる。すなわち、本発明の調光フィルムの調光層では、液状の光偏光懸濁液が、固体状の高分子樹脂内に微細な液滴の形態で分散されている。このような調光フィルムに電界を印加すると、固体樹脂マトリックス中に分散されている光偏光懸濁液の液滴中に浮遊分散されている電気的雙極子モーメントをもつ粒子が、電界に対し平行に配列されることにより、液滴が透明な状態に転換され、視野角度による散乱、又は透明性低下の殆どない状態で入射光を透過させる。このように調光層をフィルム化することによって、従来の技術による調光硝子の問題点、即ち、2枚の透明導電性基板の間への液状の懸濁液の注入の困難性、製品の上下間の水圧差による下部の膨張現象、風圧などの外部環境による基板間隔の変化による局部的な色相変化、透明導電性基板の間の密封材の破壊による調光材料の漏洩が解決される。また、液晶を用いないことから、紫外線露光による色調変化及び可変能力の低下、大型製品特有の透明導電性基板の周辺部と中央部間に生ずる電圧降下に伴う応答時間差も解消される。

【0010】高分子媒体及び分散媒（光偏光懸濁液中の分散媒）としては、高分子媒体及びその硬化物と分散媒とが、少なくともフィルム化したときに互いに相分離しうるものを用いる。互いに非相溶又は部分相溶性の高分子媒体と分散媒とを組み合わせる用いることが好ましい。

【0011】本発明において用いられる高分子媒体は、(A)エチレン性不飽和結合を有する置換基をもつシリコン樹脂及び(B)光重合開始剤からなり、紫外線を照射することにより硬化するものである。具体例としては、例えば、特公昭53-36515号公報、特公昭57-52371号公報、特公昭58-53656号公報、特公昭61-17863号公報等に記載の組成物を挙げることができる。

【0012】これらのシリコン樹脂は、例えば、両末端シラノールポリジメチルシロキサン、両末端シラノールポリジフェニルシロキサン、ジメチルシロキサンコポリマー、両末端シラノールポリジメチルジフェニルシロキサン等の両末端シラノールシロキサンポリマー、トリメチルエトキシシラン等のトリアルキルアルコキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン等のエチレン性不飽和結合含有シラン化合物などを、有機錫系触媒である2-エチルヘキサン錫の存在下で、脱水素縮合反応及び脱アルコール反応させて合成される。シリコン樹脂の形態としては、無溶剤型が好ましく用いられる。すなわち、シリコン樹脂の合成に溶剤を用いた場合には、合成反応後に溶剤を除去することが好ましい。これらシリコン樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって得られるポリスチレン換算の重量平均分子量は、20,000～100,000であることが好ましく、30,000～80,000であることがより好ましい。(3-アクリロキシプロピル)メトキシシラン等のエチレン性不飽和結合含有シラン化合物の使用量は、原料シロキサン及びシラン化合物総量の2～30重量%とすることが好ましく、5～18重量%とすることがより好ましい。

【0013】紫外線に露光するとラジカル重合を活性化する光重合開始剤としては、J. Photochem. Sci. Technol., 2, 283 (1977)に記載される化合物、具体的には2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、(1-ヒドロキシクロヘキシル)フェニルケトン等を使用することができる。

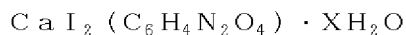
【0014】光重合開始剤の使用量は、上記のシリコン樹脂100重量部に対して0.05～20重量部であることが好ましく、0.1～5重量部であることがより好ましい。

【0015】また、上記の紫外線硬化性のシリコン樹脂の他に、有機溶剤可溶型樹脂又は熱可塑性樹脂、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000～100,000のポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等も併用することができる。

【0016】また、高分子媒体中には、ジブチル錫ジラウレート等の着色防止剤等の添加物を必要に応じて添加してもよい。

【0017】上記の組み合わせに用いられる、光偏光懸濁液中の分散媒としては、光偏光懸濁液中で分散媒の役割を果たし、また粒子に選択的に付着被覆し、高分子媒体との相分離の際に粒子が相分離された液滴相に移動するように作用し、電気導電性がなく、高分子媒体とは親和性がなく、調光フィルムとした際に高分子媒体から形

成される固体樹脂マトリックスと屈折率が近似した液状共重合体を使用することが好ましい。例えば、フルオロ基及び／又は水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルオリゴマーが好ましく、フルオロ基及び水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルオリゴマーがより好ましい。このような共重合体を使用すると、フルオロ基、水酸基のどちらか1つのモノマー単位は光偏光粒子に向き、残りのモノマー単位は高分子媒体中で光偏光懸濁液が液滴として安定に維持するために働くことから、光偏光懸濁液内に光偏光粒子が非常に均質に分散され、相分離の際に光偏光粒子が相分離される液滴内に誘導される。このようなフルオロ基及び／又は水酸基を有するアクリル酸エステルオリゴマーとしては、メタクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体、アクリル酸3, 5, 5-トリメチルヘキシル／アクリル酸2-ヒドロキシプロピル／フマル酸共重合体、アクリル酸ブチル／アクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体、アクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル／アクリル酸ブチル／アクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体、アクリル酸1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体、アクリル酸1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシル／アクリル酸ブチル／アクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体、メタクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体、メタクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル／アクリル酸ブチル／アクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体、メタクリル酸1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体、メタクリル酸1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシル／アクリル酸ブチル／アクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体等が挙げられる。フルオ



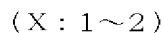
で表されるものが挙げられる。

【0019】また、調光硝子用光偏光懸濁液に用いる粒子として米国特許第2, 041, 138号明細書(E.

H. Land)、米国特許第2, 306, 108号明細書(Land)、米国特許第2, 375, 963号明細書(Thomas)、米国特許第4, 270, 841号明細書(R. L. Saxe)及び英国特許第433, 455号明細書に開示されている粒子も、使用することができる。これらの特許によって公知とされたポリ沃化物の結晶は、ピラジカルボン酸、ピリジカルボン酸の内の1つを選択して、沃素と反応させることにより、ポリ沃化物、ポリ塩化物又はポリ臭化物等のポリハロゲン化物とすることによって作製されている。これらのポリハロゲン化物は、ハロゲン原子が無機質又は有機質と反応した錯化合物で、これらの詳しい製法は、

ロ基及び水酸基の両方を有することがより好ましい。これらのアクリル酸エステルオリゴマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が1, 000~20, 000であることが好ましく、2, 000~10, 000であることがより好ましい。これらのアクリル酸エステルオリゴマーの原料となるフルオロ基含有モノマーの使用量は、原料であるモノマー総量の6~12モル%であることが好ましく、より効果的には7~8モル%である。フルオロ基含有モノマーの使用量が12モル%を超える場合には、屈折率が大きくなり、光透過率が低下する傾向がある。また、これらのアクリル酸エステルオリゴマーの原料となる、水酸基含有モノマーの使用量は0.5~22.0モル%であることが好ましく、より効果的には1~8モル%である。水酸基含有モノマーの使用量が22.0モル%を超える場合には、屈折率が大きくなり、光透過性が低下する傾向がある。

【0018】本発明に使用される光偏光懸濁液は、分散媒中にアスペクト比が1.0~4.0である粒子が流動可能に分散したものである。粒子としては、例えば、高分子媒体、又は高分子媒体中の樹脂成分、即ち上記のエチレン性不飽和結合を有する置換基をもつシリコーン樹脂と親和力がなく、また粒子の分散性を高めることができる高分子分散剤の存在下で、粒子の前駆体（基板形成物質）であるピラジン-2, 3-ジカルボン酸・2水和物、ピラジン-2, 5-ジカルボン酸・2水和物、ピリジン-2, 5-ジカルボン酸・1水和物からなる群の中から選ばれた1つの物質と沃素及び沃化物を反応させて作ったポリ過沃化物の針状小結晶が、好ましく用いられる。使用しうる高分子分散剤としては、例えば、ニトロセルロース等が挙げられる。沃化物としては、沃化カルシウム等が挙げられる。このようにして得られるポリ過沃化物としては、例えば、下記一般式



例えば、サックスの米国特許第4, 422, 963号明細書に開示されている。

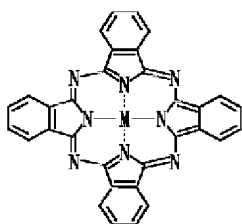
【0020】サックスが開示しているように、光偏光結晶粒子を合成する過程において、均一な大きさの粒子を形成させるため、及び、特定の懸濁媒体内での粒子の分散性を向上させるため、ニトロセルロースのような高分子物質を使用することが好ましい。このようにして得られるニトロセルロースのような高分子物質で被覆された結晶を粒子として用いる場合、従来の高分子媒体として用いられてきた硬化性高分子は、ニトロセルロースと親和性があるため、ニトロセルロースにより処理した粒子は相分離の時に分離される液滴内に浮遊せず、固体樹脂マトリックス内に残存するようになり、可変能力を失うことがある。本発明においては、エチレン性不飽和結合を有する置換基をもつシリコーン樹脂を硬化性高分子媒

体として用いることにより、フィルム製造の際に粒子が相分離により形成された微細な液滴内へ容易に分散、浮遊し、その結果、優れた可変能力を得ることができる。

【0021】上記の粒子の他、例えば、炭素繊維等の無機繊維、 π 型無金属フタロシアニン、金属フタロシアニン等の、下記一般式で表されるフタロシアニン化合物などを使用することもできる。下記一般式で表されるフタロシアニン化合物において、中心金属Mとしては、銅、ニッケル、鉄、コバルト、クロム、チタン、ベリリウム、モリブデン、タングステン、アルミニウム、クロム等が挙げられる。

【0022】

【化1】



(式中、Mは中心金属又は H_2 を表す。)

本発明において、粒子のアスペクト比は走査型電子顕微鏡の測定値で、無作為に選んだ50個の粒子の長径と短径の比の平均値として求めることができる。本発明における粒子のアスペクト比は1.1~4.0であり、特に1.1~3.0であることが好ましい。アスペクト比が1.1未満又は4.0を超える場合は、電界が印加された場合に光偏光懸濁液中での配向運動が低下する。また、50個全ての粒子のアスペクト比がこの範囲に入っていることが好ましい。本発明において、粒子の大きさは、長径で1 μm 以下であることが好ましく、0.1~1 μm であることがより好ましく、特に0.2~0.6 μm であることが好ましい。粒子の大きさが1 μm を超える場合には、光散乱が生じたり、電界が印加された場合に光偏光懸濁液中での配向運動が低下するなど、透明性が低下する問題が発生することがある。

【0023】本発明に使用される光偏光懸濁液は、粒子1~70重量%及び分散媒30~99重量%からなることが好ましく、粒子4~50重量%及び分散媒50~96重量%からなることがより好ましい。

【0024】本発明の調光材料は、高分子媒体100重量部に対して、光偏光懸濁液を通常1~100重量部、好ましくは6~70重量部、より好ましくは6~60重量部含有する。

【0025】本発明の調光フィルムは、本発明の調光材料を用いて形成された調光フィルムであって、高分子媒体から形成された固体樹脂マトリックスと、固体樹脂マトリックス中に分散した光偏光懸濁液とからなる調光層を有する。調光層は、通常、2枚の透明導電性基板に挟持されている。

【0026】本発明の調光フィルムは、例えば、本発明の調光材料を混合し、混合液をバーコーター、アプリケーションター、ドクターブレード、ロールコーター、ダイコーター、コンマコーター等の公知の塗工手段を用いて、透明導電性基板等の基材に塗布する。なお、塗布する際は、必要に応じて、適当な溶剤で希釈してもよい。溶剤を用いた場合には、基材上に塗布した後に乾燥を要する。溶剤としては、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘプタン、シクロヘキサン、エチルアセテート、エタノール、メタノール、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル等を用いることができる。液状の光偏光懸濁液が、固体高分子マトリックス中に微細な液滴形態で分散されているフィルムを形成するためには、本発明の調光材料をホモジナイザー、超音波ホモジナイザー等で混合して高分子媒体中に光偏光懸濁液を微細に分散させる方法、高分子媒体中のシリコン樹脂成分の重合による相分離法、溶媒揮発による相分離法、又は温度による相分離法等を利用することができる。

【0027】従来技術である液晶を使用した調光フィルムの製造における水を用いたエマルジョンによる方法を使用すると、液晶が水分と反応して光偏光特性を失うことが多く、同一の特性のフィルムを製造しにくいという問題がある。本発明においては、液晶ではなく、粒子が光偏光懸濁液内に分散されている液状の光偏光懸濁液を使用するため、液晶を利用したフィルム形態の調光硝子とは異なり、電界が印加されていない場合にも光が散乱せず、鮮明度が優れて視野角の制限のない着色状態を表す。そして、光偏光粒子の含量、液滴形態や膜厚を調節したり、又は電界強度を調節することにより、光可変度を任意に調節できる。

【0028】例えば、調光材料を混合して、粒子を含有する光偏光懸濁液がシリコン樹脂又はその溶液中に液滴状態で分散した混合液とし、この混合液を透明導電性基板の上に塗布し、紫外線を照射してシリコン樹脂を硬化させて調光層を形成し、調光層上に透明導電性基板を密着せしめることにより、好適に調光フィルムを製造することができる。なお、本発明の調光材料中の光偏光懸濁液の量は、シリコン樹脂100重量部に対して1~100重量部であることが好ましく、4~70重量部であることがより好ましく、8~60重量部であることが更に好ましく、8~50重量部であることが更に好ましい。また、光重合開始剤の量は、シリコン樹脂100重量部に対して、0.1~20重量部であることが好ましく、1~10重量部であることがより好ましい。まず、液状の光偏光懸濁液を、エチレン性不飽和結合を有する置換基をもつシリコン樹脂（又はその溶液）及び光重合開始剤を含む高分子媒体とを、均質に混合し、光偏光懸濁液がシリコン樹脂又はその溶液中に液滴状態で分散した混合液とする。この混合液を透明導電性基板上に一定な厚さで塗布し、必要に応じて溶剤を乾燥除去

した後、高圧水銀灯等を用いて紫外線を照射し、シリコーン樹脂を硬化させる。その結果、硬化シリコーン樹脂からなる固体樹脂マトリックス中に、液状光偏光懸濁液が液滴状に分散されているフィルムができ上がる。高分子媒体と液状の光偏光懸濁液との混合比率を様々に変えることにより、フィルムの光透過率を調節することができる。このようにして形成されたフィルム状の調光層の上に他の透明導電性基板を密着せしめることにより、調光フィルムが得られる。2枚の透明導電性基板の両方の上に調光層を形成し、それを調光層同士が密着するようにして積層してもよい。調光層の厚みは、5～1,000 μm が好ましく、20～100 μm がより好ましい。

【0029】固体樹脂マトリックス中に分散されている光偏光懸濁液の液滴の大きさ（光学顕微鏡で測定した液滴の直径）は、0.5～100 μm が好ましく、1～5 μm がより好ましい。液滴の大きさは、光偏光懸濁液を構成している各成分の濃度、光偏光懸濁液及び高分子媒体の粘度、光偏光懸濁液中の分散媒の高分子媒体に対する相溶性等により決められる。

【0030】上記の方法によれば、電場の形成により任意に光透過率が調節できる調光フィルムが提供される。この調光フィルムは、電場が形成されていない場合にも、光の散乱のない鮮明な着色状態を維持し、電場が形成されると透明な状態に転換される。この能力は、20万回以上の可逆的反復特性を示す。透明な状態においての透過率増進と、着色された状態においての鮮明度の増進は、液状光偏光懸濁液の屈折率と、エチレン性不飽和結合を有する置換基をもつシリコーン樹脂の屈折率を一致させることにより果たす。使用電源は交流で、10～100ボルト（実効値）、30Hz～500kHzの周波数範囲で作動できる。電界に対する応答時間は、消色時には1～50秒以内であり、着色時には1～100秒以内である。紫外線耐久性は、750W紫外線等を利用した紫外線照射試験の結果、250時間が経過した後にも安定な可変特性を示し、-50℃～90℃で長時間放置した場合にも、初期の可変特性を維持することがわかった。

【0031】本発明による調光材料を利用して調光フィルムを製造するときに使用される透明導電性基板としては、一般的に、透過率が80%以上の透明導電膜（ITO、 SnO_2 、 In_2O_3 等の膜）がコーティングされている表面抵抗値が3～600 Ω の透明基板（例えば、硝子又はポリエチレンテレフタレート等の高分子フィルムを使用することができる。透明導電膜の厚みは、10～5,000nmであることが好ましく、透明基板の厚みは特に制限はない。例えば、硝子の場合には、1～15mmが好ましく、高分子フィルムの場合には10～200 μm が好ましい。基板の間隔が狭く、異物質の混入等により発生する短絡現象を防止するために、透明導電層の上に200～1,000オングストローム程度の厚さ

の透明絶縁層が形成されている基板を使用してもよい。また、反射型の調光窓の場合（例えば、自動車用リアビューミラー等）は、反射体であるアルミニウム、金、又は銀のような導電性金属の薄膜を電極として直接用いてもよい。

【0032】本発明による調光フィルムに電界が印加されていないときには、光偏光懸濁液内の粒子のブラウン運動のため、粒子の光吸収、2色性効果による鮮明な着色状態を示す。しかし、電界が印加されると、液滴又は液滴連結体の中の光偏光粒子が電場に平行に配列され、固体樹脂マトリックスと屈折率の差が0.005以下である分散媒を使用した場合には透明な状態に転換し、視野角度による散乱及び透明性の低下はない。また、フィルム状態であるがため、液状の光偏光懸濁液をそのまま使用する従来技術による調光硝子の問題点、即ち、2枚の透明導電性基板の間への液状の懸濁液の注入の困難性、製品の上下間の水圧差による下部の膨張現象、風圧などの外部環境による基板感覚の変化による局所的な色相変化、透明導電性基板の間の密封材の破壊による調光材料の漏洩が解決される。また、紫外線露光による色調変化及び可変能力の低下、大型製品特有の透明導電性基板の周辺部と中央部間に生ずる電圧降下に伴う応答時間差も解消される。また、液晶を利用した従来技術による調光窓の場合には、液晶が紫外線に容易に劣化し、またネマチック液晶の熱的特性によりその使用温度の範囲も狭い。更に、光学特性面においても、電界が印加されていない場合には光散乱による乳白色の半透明な状態を示し、電界が印加される場合にも、完全には鮮明化せず、乳濁状態が残存する問題点がある。従って、このような調光窓では、既存の液晶表示素子で動作原理として利用されている光の遮断及び透過による表示機能が不可能である。しかし、本発明による調光フィルムを使用すれば、このような問題点が解決できる。

【0033】本発明による調光フィルムを利用した製品は、室内外の仕切り、又は建築用の窓ガラス、電子産業及び映像機器に使用される各種平面表示素子、各種計器板と既存の液晶表示素子の代替品、光シャッター、各種室内外公告及び案内標示板、自動車の窓ガラス、リアビューミラー、サンルーフ等に使用でき、また、眼鏡、サングラス及び保眼鏡等にも適用できる。

【0034】本発明による調光フィルムの構造及び動作を図面により更に詳しく説明すると、下記の通りである。

【0035】図1は、本発明の一態様の調光フィルムの構造概略図で、フィルム状の調光層1が、透明導電性薄膜5がコーティングされている2枚の透明基板6からなる透明導電性基板4の間に挟まれている。スイッチ8の切り換えにより、電源7と2枚の透明導電性薄膜5の接続、非接続を行う。フィルム状の調光層1は、エチレン性不飽和結合を有する置換基をもつシリコーン樹脂を紫

外線硬化させたフィルム状の固体樹脂マトリックス2と、固体樹脂マトリックス2内に液滴3の形態で分散されている液状の光偏光懸濁液からなる。

【0036】図2は、図1に示した調光フィルムの作動を説明するための図面で、スイッチ8が切られ、電界が印加されていない場合を示す。この場合には、液状の光偏光懸濁液の液滴3を構成している分散媒9の中に分散している粒子10のブラウン運動により、入射光11は粒子10に吸収、散乱又は反射され、透過できない。しかし、図3に示すように、スイッチ8を接続して電界を印加すると、粒子10が印加された電界によって形成される電場と平行に配列するため、入射光11は配列した粒子10間を通過するようになる。このようにして、散乱及び透明性の低下のない光透過機能が付与される。

【0037】

【実施例】以下、本発明の実施例及びその比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0038】(粒子の製造例) 粒子を製造するために、攪拌機及び冷却管を装着した500mlの四つ口フラスコに、ニトロセルロース1/4LIG(商品名、旭化成(株)製)15重量%の酢酸イソアミル(試薬特級、和光純薬工業(株)製)希釈溶液87.54g、酢酸イソアミル44.96g、脱水 CaI_2 (化学用、和光純薬工業(株)製)4.5g、無水エタノール(有機合成用、和光純薬工業(株)製)2.0g、精製水(精製水、和光純薬工業(株)製)0.8gの溶液に、沃素(JIS試薬特級、和光純薬工業(株)製)4.5gを溶解し、光偏光粒子の基板形成物質であるピラジーン2,5-ジカルボン酸2水和物(PolyCarbon Industries製)3gを添加した。45℃で3時間攪拌して反応を終了させた後、超音波分散機で2時間分散させた。このとき、混合液の色相は、茶色から暗紺色に変化した。次に、反応溶液から一定な大きさの光偏光粒子を取り出すために、遠心分離機を用いて粒子を分離した。反応溶液を750Gの速度で10分間遠心分離して沈殿物を取り除き、更に7400Gで2時間遠心分離して、浮遊物を取り除き、沈殿物粒子を回収した。図4にこの沈殿物粒子の長径、短径及びアスペクト比を示した。長径が0.3~0.6 μm であり、アスペクト比の範囲が1.1~2.4、アスペクト比の平均値が1.84である二色性を有する結晶であった。

【0039】(光偏光懸濁液の製造例) 前記の(粒子の製造例)で得た光偏光粒子45.5gを、分散媒としてのアクリル酸ブチル(和光特級、和光純薬工業(株)製)/アクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル(工業用、共栄社化学工業(株)製)/アクリル酸2-ヒドロキシエチル(和光1級、和光純薬工業(株)製)共重合体(モノマーモル比:19/1.5/0.5、重量平均分子量:2,000)50gに加え、攪拌機により3

0分間混合した。次いで酢酸イソアミルをロータリーエバポレーターを用い133Paの真空で80℃、3時間減圧除去し、粒子沈降及び凝集現象のない安定な液状の光偏光懸濁液を製造した。

【0040】(紫外線硬化型シリコン樹脂の製造例) ディーンスタークトラップ、冷却管、攪拌機、加熱装置を備えた四つ口フラスコに、両末端シラノールポリジメチルシロキサン(試薬、チッソ(株)製)60.33g、両末端シラノールポリジメチルジフェニルシロキサン(試薬、チッソ(株)製)159.18g、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン(試薬、チッソ(株)製)20.54g、有機錫系触媒2-エチルヘキサン錫(和光純薬工業(株)製)3.08gを仕込み、101℃で5時間リフラックスし、反応を行った。次いで、トリメチルエトキシシラン(試薬、チッソ(株)製)54.43gを添加し、3時間リフラックスし、脱アルコール反応させ、重量平均分子量70,000の紫外線硬化型シリコン樹脂(エチレン性不飽和結合を有する置換基をもつシリコン樹脂)を得た。

【0041】実施例1

(紫外線硬化型シリコン樹脂の製造例)で得た紫外線硬化型シリコン樹脂10g、光重合開始剤としてのビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)0.1g、着色防止剤としてのジブチル錫ジラウレート0.3gに、前記(光偏光懸濁液の製造例)で得た光偏光懸濁液2.5gを添加し、1分間機械的に混合し、調光材料を製造した。この調光材料をITO(インジウム錫の酸化物)の透明導電膜(厚み300Å)がコーティングされている表面電気抵抗値が200~300Ωのポリエステルフィルム(テトライトTCF、尾池工業(株)製、厚み125 μm)からなる透明導電性基板の上に塗布し、高圧水銀ランプを用いて窒素雰囲気下で5000mJ/cm²の紫外線を照射し、光偏光懸濁液が球形の液滴として紫外線硬化したシリコン樹脂内に分散形成されたフィルム状の調光層を製造した。このフィルムの上に、同様に作製したフィルム状の調光層付きの透明導電性基板を、調光層を重ね合わせ対向面に透明電極を配置した調光層の厚さが70 μm の調光フィルムを製造した。調光フィルム中の光偏光懸濁液の液滴の大きさは、光学顕微鏡で測定した液滴の直径の値で平均2 μm であった。全光線透過率は、交流電圧を印加しない場合は6.6%であった。また、400Hzの50Vの交流電圧を印加したところ、全光線透過率は87.5%と良好であった。

【0042】実施例2

光偏光懸濁液の添加量を2.5gから5gに変化させたことを除いては、実施例1と同様に、調光フィルムを作製した。調光フィルム中の光偏光懸濁液の液滴の大きさは、光学顕微鏡で測定した液滴の直径の値で平均5

μm であった。全光線透過率は、交流電圧を印加しない場合は4.4%であった。また、400Hzの50Vの交流電圧を印加したところ、全光線透過率は85.6%と良好であった。

【0043】実施例3

実施例1で用いた光偏光粒子の代わりに、N4MD（ベックマン・コールタ社製）で測定した体積平均径が0.48 μm であり、アスペクト比の範囲が2.0~3.5であり、アスペクト比の平均値が3.0である炭素繊維（商品名：グラスカ0.2GWH、日機装（株）製）を用いたことを除いて、実施例1と同様に処理して調光フィルムを製造した。調光フィルム中の光偏光懸濁液の液滴の大きさは、光学顕微鏡で測定した液滴の直径の値で平均2 μm であった。全光線透過率は、交流電圧を印加しない場合は2.9%であった。また、400Hzの50Vの交流電圧を印加したところ、全光線透過率は83.2%と良好であった。

【0044】実施例4

実施例1で用いた光偏光粒子の代わりに、N4MD（ベックマン・コールタ社製）で測定した体積平均径が0.3 μm であり、アスペクト比の範囲が1.6~2.0であり、アスペクト比の平均値が1.8である π 型無金属フタロシアニンを用いたことを除いて、実施例1と同様に処理して調光フィルムを製造した。調光フィルム中の光偏光懸濁液の液滴の大きさは、光学顕微鏡で測定した液滴の直径の値で平均2.5 μm であった。透過率は、交流電圧を印加しない場合は5.2%であった。また、400Hzの50Vの交流電圧を印加したところ、全光線透過率は83.1%と良好であった。

【0045】比較例1

実施例1で用いた紫外線硬化型シリコーン樹脂の代わりにポリメタクリル酸（重量平均分子量：30,000）の20重量%トルエン溶液10gを用い、ジブチル錫ジラウレート0.3g、（光偏光懸濁液の製造例）で得た光偏光懸濁液6.1gを添加し、1分間ホモナイザーで機械的に混合、脱泡して、調光材料を製造した。この調光材料をITO（インジウム錫の酸化物）の透明導電膜（厚み800Å）がコーティングされている表面電気抵抗値が200~300Ωのポリエステルフィルム（テトライトTCF、尾池工業（株）製、厚み125 μm ）からなる透明導電性基板の透明導電膜上に塗布し、80℃で溶剤を揮発させ、フィルムを形成した。このフィルムの上にもう1枚の透明導電性基板を重ね、調光フィルムを製造した。調光層の厚みは60 μm 、調光フィルム中の光偏光懸濁液の液滴の大きさは、光学顕微鏡で測定した液滴の直径の値で平均5 μm であった。透過率は、交流電圧を印加しない場合は5.3%であった。また、400Hzの50Vの交流電圧を印加したところ、全光線透過率は13.0%で実施例1~4に比べて小さかった。

た。

【0046】比較例2

実施例1で用いた光偏光粒子の代わりに、アスペクト比が1の π 型無金属フタロシアニンを用いたことを除いて、実施例1と同様に処理して調光フィルムを製造した。調光フィルム中の光偏光懸濁液の液滴の大きさは、光学顕微鏡で測定した液滴の直径の値で平均2.5 μm であった。透過率は、交流電圧を印加しない場合は5.2%であった。また、400Hzの50Vの交流電圧を印加したところ、全光線透過率は10%と実施例1~4に比べて小さかった。

【0047】比較例3

実施例1で用いた光偏光粒子の代わりに、アスペクト比が5の ϵ 銅型無金属フタロシアニンを用いたことを除いて、実施例1と同様に処理して調光フィルムを製造した。調光フィルム中の光偏光懸濁液の液滴の大きさは、光学顕微鏡で測定した液滴の直径の値で平均2.5 μm であった。透過率は、交流電圧を印加しない場合は2.2%であった。また、400Hzの50Vの交流電圧を印加したところ、全光線透過率は15%と実施例1~4に比べて小さかった。

【0048】

【発明の効果】本発明の調光材料を用いることにより、透明導電性基板間隔の変化がないために基板間隔の変化による局所的な色相変化がなく、また、透明導電性基板の間の密封材の破壊による調光材料の漏洩のおそれもなく、また、全面に渡って一定の応答時間を示す調光フィルムを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の調光フィルムの一態様の断面構造概略図である。

【図2】図1の調光フィルムの電界が印加されていない場合の作動を説明するための概略図である。

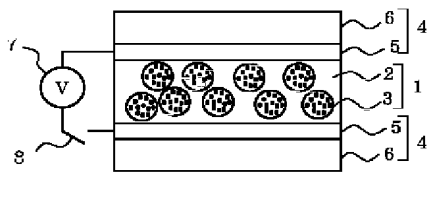
【図3】図1の調光フィルムの電界が印加されている場合の作動を説明するための概略図である。

【図4】本発明の粒子の製造例に用いた粒子の長径、短径及びアスペクト比を示すグラフである。

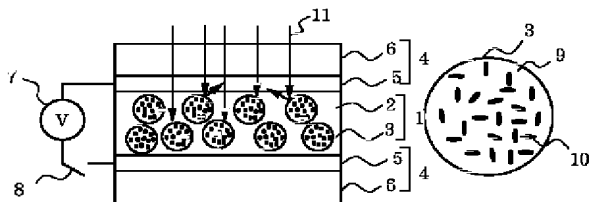
【符号の説明】

- 1 フィルム状の調光層
- 2 固体樹脂マトリックス
- 3 液滴
- 4 透明導電性基板
- 5 導電性薄膜
- 6 透明基板
- 7 電源
- 8 スイッチ
- 9 分散媒
- 10 粒子
- 11 入射光

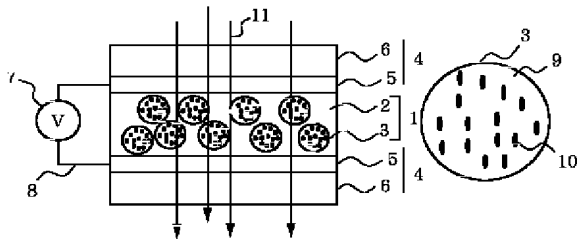
【図 1】



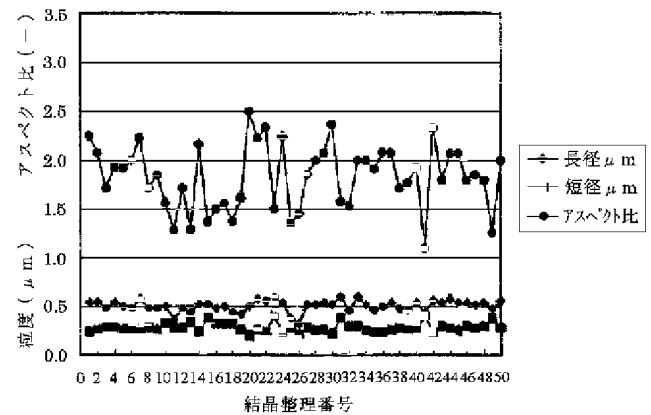
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷		識別記号	F I	(参考)
C 0 8 J	5/18	C F H	C 0 8 J 5/18	C F H
C 0 8 K	5/34		C 0 8 K 5/34	
C 0 8 L	33/16		C 0 8 L 33/16	
	83/07		83/07	
G 0 2 F	1/061	5 0 1	G 0 2 F 1/061	5 0 1

Fターム(参考) 2H079 AA02 AA13 BA01 CA21 CA24
 DA07 EA13 EB17
 4F071 AA33 AA67 AC12 AC19 AE09
 AF29 AH03 AH19 BA06 BC02
 4J002 BG08X CP16W EU026 EU146
 FA086 GP00 GP01
 4J011 PA43 PA69 PB06 PB25 PB40
 PC02 PC08 QB25 SA01 SA06
 SA16 SA51 SA54 SA84 TA03
 TA06 TA09 UA01 VA01 VA05
 WA10
 4J027 AF05 CA03 CA25 CA34 CA36
 CB10 CC05 CD04